



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 101 50 484 A 1**

⑤1 Int. Cl. 7:
C 08 F 220/52
C 08 F 2/16
C 08 F 220/18

②1 Aktenzeichen: 101 50 484.5
②2 Anmeldetag: 16. 10. 2001
④3 Offenlegungstag: 8. 5. 2003

DE 101 50 484 A 1

⑦1 Anmelder:
Röhm GmbH & Co. KG, 64293 Darmstadt, DE

⑦2 Erfinder:
Stein, Peter, Dr., 64319 Pfungstadt, DE; Ritter,
Helmut, 42111 Wuppertal, DE; Schwarz-Barac,
Sabine, 55122 Mainz, DE

⑤6 Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
zu ziehende Druckschriften:

DE	101 13 899 A1
DE	41 30 612 A
DE	40 36 052 A1
EP	08 74 019 A2
EP	07 10 675 B1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤4 Verfahren zur Herstellung von substituierten Polymethacrylimiden aus
Poly-Alkylmethacrylamid-co-alkylmethacrylaten unter Verwendung von Cyclodextrinen

⑤7 Verfahren zur Herstellung von substituierten Polyme-
thacrylimiden durch intramolekulare Umsetzung von Po-
lymeren hergestellt aus wasserunlöslichen und gegebe-
nenfalls wasserlöslichen Monomeren durch radikalische
Polymerisation der Monomere in Wasser als Verdün-
nungsmittel, wobei die wasserunlöslichen bzw. gering
wasserlöslichen Monomere in Form von Komplexen aus
a) Cyclodextrinen und Cyclodextrinstrukturen enthalte-
nen Verbindungen polymerisiert werden. Die substituier-
ten Polymethacrylimide werden durch eine thermische
Behandlung der Copolymere synthetisiert.

DE 101 50 484 A 1

- 5 [0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polymethacrylimiden durch Thermolyse eines Copolymeren eines gering wasserlöslichen und eines wasserunlöslichen Monomers, welches durch radikalische Polymerisation in einem wasserhaltigen Verdünnungsmittel in Gegenwart von Cyclodextrinen hergestellt wird.

Stand der Technik

- 10 [0002] Polymethacrylimide finden in zwei Formen der Derivatisierung großtechnische Anwendung. Zum einen ist hier das Poly-N-methylmethacrylimid (PMMI) zu nennen, welches unter dem Handelsnamen PLEXIMID® erhältlich ist. PMMI ist ein hochwärmeformbeständiger, transparenter Kunststoff mit hoher UV Stabilität. PMMI findet als spritzgießbare Formmasse Anwendung z. B. im Automobilbereich. Bei dem zweiten großtechnisch verfügbaren Polymethacrylimidtyp handelt es sich um die unsubstituierte Variante, d. h. es liegt keine N-Alkylierung vor. Dieses wird daher einfach als Polymethacrylimid (PMI) bezeichnet. Die Herstellung erfolgt im Gußverfahren, weshalb PMI im Gegensatz zu PMMI hohe Polymerisationsgrade besitzt und nicht mehr schmelzbar ist. PMI findet als hochwärmeformbeständiger, kriechfester Schaum breite Anwendung bei Sandwichkonstruktionen im Transportwesen und ist unter dem Handelsnamen ROHACELL® erhältlich.
- 20 [0003] Die Herstellung einer Poly-N-methylmethacrylimid-Formmasse erfolgt durch eine polymeranaloge Umsetzung einer Polymethylmethacrylat-Formmasse mit Methylamin in einem Extruder.
- [0004] Polymethacrylimidschaum wird dagegen im Kammervorgang hergestellt. Hierbei werden die Monomere Methacrylsäure und Methacrylnitril mit Initiatoren, Treibmitteln und gegebenenfalls anderen Additiven in eine Kammer gefüllt, die aus Glas und/oder Metallplatten besteht, die mit einer Dichtschnur auf einem bestimmten Abstand gehalten werden. Die verschlossene, gefüllte Kammer wird in einem Wasserbad mit definierter Temperatur versenkt und das erhaltene Copolymerisat in einem zweiten Schritt durch Erhitzen auf Temperaturen zwischen 150°C und 250°C in ein Polymethacrylimid umgesetzt und gleichzeitig geschäumt. Problematisch ist hierbei, daß die Polymerisationsgeschwindigkeit von Methacrylsäure wesentlich höher ist, als die von Methacrylnitril, weshalb während der Polymerisation zuerst die Methacrylsäure bevorzugt reagiert. Eine heterogene Polymerkette ist die Folge. Weiterhin ist die Wärmeabführung der Polymerisationswärme beim Kammervorgang schwierig. Vor allem mit steigender Dicke der Dichtschnur (> 20 mm) kann bei unzureichender Wärmeabfuhr oder zu hoher Polymerisationstemperatur eine unkontrollierte Polymerisation eintreten, die eine Zerstörung des Materials zu Folge hat. Die gewählten Polymerisationstemperaturen müssen daher so niedrig sein, daß die Polymerisationsdauer je nach Dicke mehr als eine Woche betragen kann. Die oben beschriebene Herstellung aus Methacrylsäure und Methacrylnitril verbietet ferner die Substitution der Monomereinheiten am Stickstoffatom der Polymethacrylimidmonomereinheit.
- 35

Aufgabe

- 40 [0005] Aufgabe ist es daher, ein Verfahren zur Herstellung von Polymethacrylimidschäumen zu entwickeln, welches eine ausreichende Wärmeabführung gewährleistet und damit die Herstellung größerer Mengen in kurzer Zeit möglich macht. Ferner soll das Verfahren die Möglichkeit der Substitution am Stickstoffatom der Polymethacrylimidmonomereinheit gewährleisten, um die Materialeigenschaften durch die Wahl der Seitenketten gezielt zu beeinflussen. Nicht zuletzt sollen im Rahmen des Verfahrens Monomere zur Reaktion gebracht werden, die im Gegensatz zu dem Comonomerpaar Methacrylsäure/Methacrylnitril über eine vergleichbare Reaktivität verfügen.
- 45 [0006] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sollen daher vorzugsweise Monomere verwendet werden, die ideal statistische Copolymere liefern ($r_1 \approx 1$, $r_2 \approx 1$, r_1 bzw. r_2 sind hierbei die Copolymerisationsparameter) oder sogar zu alternierenden Copolymerisaten neigen (r_1 ; $r_2 \approx 0$).

Lösung

- 50 [0007] Durch die Abkehr von der oben beschriebenen Massepolymerisation zu einer Polymerisation in wäßriger Phase unter Anwesenheit von Cyclodextrinen können die oben genannten Aufgaben gelöst werden.
- [0008] Die radikalische Polymerisation von Monomeren in wäßrigen Lösungen ist von besonderem technischen Interesse. Voraussetzung für eine Lösungspolymerisation der Monomeren ist jedoch, daß sich die Monomeren in dem jeweils eingesetzten Lösemittel auch lösen. So ist es beispielsweise nicht möglich, unpolare Monomere nach Art einer Lösungspolymerisation in Wasser zu polymerisieren. Wasserlösliche Monomere, wie Acrylsäure oder Maleinsäure, werden industriell nach dem Verfahren der Lösungspolymerisation in Wasser hergestellt. Die Copolymerisation von beispielsweise Acrylsäure mit wasserunlöslichen Monomeren ist daher in wäßrigem Medium nicht möglich.
- 55 [0009] Nach dem Verfahren der Wasser-in-Öl-Emulsionspolymerisation werden ebenfalls wasserlösliche Monomere radikalisch polymerisiert. Diese Methode versagt allerdings auch dann, wenn größere Mengen an wasserunlöslichen Monomeren in der Ölphase polymerisieren, so daß praktisch keine Copolymerisation eintritt.
- [0010] Auch bei der Massepolymerisation von wasserlöslichen und wasserunlöslichen Monomeren ist es notwendig, daß die unterschiedlichen Monomeren miteinander verträglich sind, um einheitliche Polymerisate zu erhalten. Dies ist bei Comonomeren mit stark unterschiedlicher Polarität jedoch nicht gewährleistet. Auch bei anderen Polymerisationstechniken wie der Fällungspolymerisation, ist die Unverträglichkeit von wasserunlöslichen Monomeren mit den wäßrigen Medien oftmals ein entscheidender Nachteil.
- 65 [0011] Aus dem Stand der Technik ist außerdem bekannt, daß Cyclodextrine als organische Wirt-Moleküle dienen können und in der Lage sind, ein oder zwei Gastmoleküle unter Bildung supramolekularer Strukturen aufzunehmen, vgl. W.

Saenger, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1980, 19, 344 und G. Wenz, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1994, 33, 803-822.

[0012] Aus WO 97/09354 ist bekannt, daß man die Polymerisation von wasserunlöslichen und gegebenenfalls wasserlöslichen Monomeren durch radikalische Polymerisation in einem Verdünnungsmittel durchführen kann. Die wasserunlöslichen oder höchstens bis 20 g/l bei 20°C löslichen ethylenisch ungesättigten Monomeren werden in Form von Komplexen aus a) Cyclodextrinen und/oder Cyclodextrinstrukturen enthaltenen Verbindungen und b) bzw. c) den ethylenisch ungesättigten Monomeren im Molverhältnis a : (b + c) von 1 : 1 bis 10 : 1 eingesetzt bzw. in Gegenwart von bis zu 5 mol bezogen auf 1 mol der Monomere (b + c) an Cyclodextrin und/oder an Cyclodextrinstrukturen enthaltenen Verbindungen polymerisiert. Der molare Anteil an Cyclodextrin kann im Dosierverfahren auch kleiner als 1 sein.

[0013] Als Cyclodextrine kommen die in den oben genannten Literaturstellen beschriebenen α -, β -, γ - und δ -Cyclodextrine in Betracht. Sie werden beispielsweise durch enzymatischen Abbau von Stärke gewonnen und bestehen aus 6 bis 9 D-Glucoseeinheiten, die über eine α -1,4-glykosidische Bindung miteinander verknüpft sind. α -Cyclodextrin besteht aus 6 Glucose-Molekülen. Unter Cyclodextrinstrukturen enthaltenen Verbindungen sollen Umsetzungsprodukte von Cyclodextrinen mit reaktiven Verbindungen verstanden werden, z. B. Umsetzungsprodukte von Cyclodextrinen mit Alkylenoxiden wie Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid oder Styroloxid, Umsetzungsprodukte von Cyclodextrinen mit Alkylierungsmitteln, z. B. C₁- bis C₂₂-Alkylhalogeniden, z. B. Methylchlorid, Ethylchlorid, Butylchlorid, Ethylbromid, Butylbromid, Laurylchlorid, Stearylchlorid oder Behenylchlorid und Dimethylsulfat. Eine weitere Modifizierung von Cyclodextrinen ist auch durch Umsetzung mit Chloressigsäure möglich. Derivate von Cyclodextrinen, die Cyclodextrinstrukturen enthalten, sind auch durch enzymatische Verknüpfung mit Maltose-Oligomeren erhältlich. Beispiele für Umsetzungsprodukte der oben angegebenen Art sind Dimethyl- β -Cyclodextrin, Hydroxypropyl- β -cyclodextrin und Sulfonatopropyl-hydroxypropyl- β -cyclodextrin. Von den Verbindungen der Gruppe (a) verwendet man bevorzugt α -Cyclodextrin, β -Cyclodextrin, γ -Cyclodextrin und/oder 2,6-Dimethyl- β -Cyclodextrin.

[0014] Die Gruppe b) der einzusetzenden verzweigten Alkylestermethacrylate umfaßt neben tert-Butylmethacrylat z. B. auch iso-Propylmethacrylat, sec-Butylmethacrylat und längerkettige Methacrylate als mögliche Monomere, die vorzugsweise bis zu zehn Kohlenstoffatome in der Seitenkette enthalten, die verzweigt oder nicht verzweigt sein kann und wobei als Seitenkette der Alkylrest zu verstehen ist, der mit Methacrylsäure verestert ist.

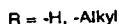
[0015] Dies schließt auch die entsprechenden Alkylesteracrylate ein. Die Monomere der Gruppe b) können copolymerisiert werden mit einem oder mehreren wasserunlöslichen Monomeren der Gruppe c), nämlich diversen N-alkylsubstituierten Methacrylamiden. Hierzu zählen z. B. N-Octylmethacrylamid, N-Nonylmethacrylamid, N-Dodecylmethacrylamid, N-Methacrylamidocapronsäure, N-Methacrylamidoundecansäure, N-Hydroxyethylacrylamid und N-Hydroxyethylen-methacrylamid.

[0016] Die Copolymere werden nach dem in WO 97/09354 beschriebenen Verfahren hergestellt. Neben den Nalkylsubstituierten Methacrylamiden sind erfindungsgemäß auch diverse Methacryloyl-Derivate von Aminosäuren geeignet, wie beispielsweise Methacryloylphenylalaninalkylester, Methacryloyltyrosinalkylester, Methacryloylmethioninalkylester. Die Ausbeute der Polymerisation kann quantitativ erfolgen oder aber auch durch Abkühlen, Zugabe eines Initiators oder durch starkes Verdünnen beliebig zwischen 0 und 100% variiert werden.

[0017] Durch Copolymerisation der Monomere der Gruppe (b) und/oder (c) mit einem oder mehreren weiteren ethylenisch ungesättigten Monomeren der Gruppe (b) und/oder (c) können die chemischen und physikalischen Eigenschaften der Polymere variiert werden.

[0018] Durch nachhaltiges Erhitzen des Copolymeren auf 100-300°C, gegebenenfalls unter Stickstoff-Atmosphäre oder Vakuum, erhält man durch thermische syn-Eliminierung Isobuten bzw. andere leichtflüchtige Eliminierungsprodukte aus den tert-Butylester-Einheiten bzw. den Alkylester-Einheiten. Es resultiert ein Polymer mit Imid-, Anhydrid-, Amid- und restlichen Alkylester-Einheiten.

[0019] Mit fortschreitender Reaktionsdauer reagieren benachbarte Amid- und Carbonsäure-Funktionen miteinander unter Abspaltung von Wasser zu Imid-Einheiten.



30



50

55

[0028] Desweiteren ist in der Literatur die Synthese von Polymethacrylimiden ausgehend von Polymethylmethacrylaten mit Cyclohexylamin oder Methylamin in Xylol unter Druck bei 250°C bekannt, vgl. Macromol. Chem. Phys., 2000, 201, 2826–2837. Hier werden Molekulargewichte um 12 000 g/mol erreicht.

[0029] Eine Variante dieser Synthese beschreiben die Autoren in Macromol. Chem. Phys. 2000, 201, 2838–2844. Hier werden äquimolare Anteile an Methacrylsäure und Cyclohexylamin in Dioxan gelöst. Das entstehende Ammoniummethacrylat wird abfiltriert und in Chloroform mit AIBN bei 60°C homopolymerisiert. Das Polymere liefert nach thermischer Behandlung in Xylol bei 250°C unter Druck einen Imidisierungsgrad von 35–50%. Durch Umsetzung von Polymethylmethacrylat erreichen sie nach der gleichen thermischen Behandlung einen Imid-Anteil von 40–45% und einen Amid-Anteil von 10–20%.

[0030] Das durch thermische Eliminierung freigesetzte Isobuten agiert als Treibmittel. Führt man die Reaktion in dünner Schicht durch, so diffundiert das Treibmittel ab und man erhält blasenfreie, farblose Filme, vgl. Angew. Makromol. Chem., II, 1970, 119, 91–108. Eine Schäumung des Polymeren kann man nur in Blockform beobachten.

[0031] Die hier im Rahmen der vorliegenden Erfindung beschriebene thermische Umsetzung der mittels Cyclodextrin in Wasser hergestellten Copolymere besitzt im Vergleich zu dem Stand der Technik folgende Vorteile:

Isobuten wird thermisch freigesetzt und ist gleichzeitig ein Treibmittel zur Schaumbildung und es muß daher nicht, wie zum Beispiel Harnstoff, zugesetzt werden. Zur Steuerung des Porenvolumens können allerdings übliche Treibmittel wie Azodicarbonamid oder Harnstoff dennoch zugesetzt werden und somit die Dichten der Schäume in beliebiger Weise variiert werden. Die Menge an zugesetztem Treibmittel beträgt üblicherweise 0–20 Gew.-%, kann aber auch bis zu 50 Gew.-% betragen.

[0032] Es kann bei der Synthese der Copolymere auf organische Lösungsmittel verzichtet werden. Es handelt sich um ein umweltfreundliches Verfahren. Das eingesetzte Cyclodextrin kann zurückgewonnen werden.

[0033] Die Reaktion kann unter Normaldruck und ohne Zusatz von Lösungsmitteln wie Xylol oder Lösungsmittelgemischen wie Wasser/Acetamid durchgeführt werden.

[0034] Gegenüber dem bekannten Masseverfahren ist eine gute Wärmeabführung über die Wasserphase gegeben. Durch die Komplexierung der Monomere mit Cyclodextrinen in der Wasserphase ist außerdem der Dampfdruck der Monomere stark erniedrigt, dadurch ist die Arbeitssicherheit erhöht.

[0035] Die Polymerisation der wasserunlöslichen oder höchstens bis 20 g/l bei 20°C löslichen Monomere, wie beispielsweise tert.-Butylmethacrylat mit einer Wasserlöslichkeit von 0,34 g/l bei 20°C, und gegebenenfalls der wasserlöslichen Monomere, wie beispielsweise Propylmethacrylamid mit einer Wasserlöslichkeit von 105 g/l, bei 20°C oder Methacrylamid mit einer Wasserlöslichkeit von 202 g/l, bei 20°C, erfolgt nach Art einer Lösungs- oder Fällungspolymerisation in einem wäßrigen Medium, vorzugsweise in Wasser. Unter wäßrigem Medium sollen im vorliegenden Zusammenhang Mischungen aus Wasser und damit mischbare organische Flüssigkeiten verstanden werden. Mit Wasser mischbare, organische Flüssigkeiten sind beispielsweise Glykole wie Ethylenglykol, Propylenglykol, Blockcopolymerisate aus Ethylenoxid und Propylenoxid, alkoxylierte C₁- bis C₂₀-Alkohole wie Methanol, Ethanol, Isopropanol und Butanol, Aceton, Tetrahydrofuran, Dimethylformamid, N-Methylpyrrolidon oder auch Mischungen der genannten Lösemittel. Falls die Polymerisation in Mischungen aus Wasser und mit Wasser mischbaren Lösemitteln erfolgt, so beträgt der Anteil an mit Wasser mischbaren Lösemitteln in der Mischung bis zu 45 Gew.-%. Vorzugsweise wird die Polymerisation jedoch in Wasser durchgeführt.

[0036] Die Lösungs- bzw. Fällungspolymerisation der Monomeren erfolgt üblicherweise unter Sauerstoffausschluß bei Temperaturen von 10 bis 200°C, vorzugsweise 20 bis 140°C. Die Polymerisation kann diskontinuierlich oder kontinuierlich durchgeführt werden. Vorzugsweise dosiert man zumindest einen Teil der Monomeren, Initiatoren und gegebenenfalls Regler während der Polymerisation gleichmäßig in das Reaktionsgefäß zu. Die Monomeren und der Polymerisationsinitiator können jedoch bei kleineren Ansätzen im Reaktor vorgelegt und polymerisiert werden, wobei man gegebenenfalls durch Kühlen für eine ausreichend schnelle Abfuhr der Polymerisationswärme sorgen muß.

[0037] Als Polymerisationsinitiatoren kommen die bei radikalischen Polymerisationen üblicherweise verwendeten Verbindungen in Betracht, die unter den Polymerisationsbedingungen Radikale liefern, wie z. B. Peroxide, Hydroperoxide, Peroxodisulfate, Percarbonate, Peroxiester, Wasserstoffperoxid und Azoverbindungen. Beispiele für Initiatoren sind Wasserstoffperoxid, Dibenzoylperoxid, Dicyclohexylperoxodicarbonat, Dilaurylperoxid, Methylthylketonperoxid, Acetylacetonperoxid, tert.-Butylhydroperoxid, Cumolhydroperoxid, tert.-Butylperneodecanoat, tert.-Amylperpivalat, tert.-Butylperpivalat, tert.-Butylperbenzoat, Lithium-, Natrium-, Kalium- und Ammoniumperoxodisulfat, Azoisobutyronitril, 2,2'-Azo-bis(2-amidinopropan)dihydrochlorid, 2-(Carbamoylazo)isobutyronitril und 4,4'-Azobis(cyanovaleriansäure). Die Initiatoren werden üblicherweise in Mengen bis zu 15, vorzugsweise 0,02 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die zu polymerisierenden Monomeren eingesetzt.

[0038] Die Initiatoren können allein oder in Mischung untereinander verwendet werden. Auch die Anwendung der bekannten Redoxkatalysatoren, bei denen die reduzierende Komponente im molaren Unterschuß angewendet wird, sind geeignet. Bekannte Redoxkatalysatoren sind beispielsweise Salze von Übergangsmetallen wie Eisen-II-sulfat, Kupfer-I-chlorid, Mangan-II-acetat, Vanadin-III-acetat. Als Redoxkatalysatoren kommen weiterhin reduzierend wirkende Schwefelverbindungen, wie Sulfite, Bisulfite, Thiosulfate, Dithionite und Tetrathionate von Alkalimetallen und Ammoniumverbindungen oder reduzierend wirkende Phosphorverbindungen, in denen der Phosphor eine Oxidationszahl von 1 bis 4 hat, wie beispielsweise Natriumhypophosphit, phosphorige Säure und Phosphite in Betracht.

[0039] Um das Molekulargewicht der Polymerisate zu steuern, kann man die Polymerisation gegebenenfalls in Gegenwart von Reglern durchführen. Als Regler eignen sich beispielsweise Aldehyde wie Formaldehyd, Acetaldehyd, Propionaldehyd, n-Butyraldehyd und Isobutyraldehyd, Ameisensäure, Ammoniumformiat, Hydroxylammoniumsulfat und Hydroxylammoniumphosphat. Weiterhin können Regler eingesetzt werden, die Schwefel in organisch gebundener Form enthalten, wie SH-Gruppen aufweisende organische Verbindungen wie Thioglykoleessigsäure, Mercapropionsäure, Mercaptoethanol, Mercaptopropanol, Mercaptohexanol, Dodecylmercaptan und tert.-Dodecylmercaptan. Als Regler können weiterhin Salze des Hydrazins wie Hydraziniumsulfat eingesetzt werden. Die Mengen an Regler, bezogen auf die zu polymerisierenden Monomeren, betragen 0 bis 20, vorzugsweise 0,5 bis 15 Gew.-%.

[0040] Sofern man bei der Polymerisation die wasserunlöslichen bzw. gering wasserlöslichen Monomeren nicht in Form von Komplexen aus Cyclodextrinen und wasserunlöslichen bzw. gering wasserlöslichen Monomeren der Gruppe (b, c) in den Reaktor einbringt, kann man die wasserunlöslichen bzw. gering wasserlöslichen Monomeren (b, c) in eine wässrige Lösung von Cyclodextrinen und/oder Cyclodextrinstrukturen enthaltenen Verbindungen zudosieren und in Gegenwart von Polymerisationsinitiatoren und gegebenenfalls Reglern der Polymerisation unterwerfen. Im Reaktionsmedium bilden sich aus den wasserunlöslichen bzw. gering wasserlöslichen Monomeren (b, c) und den darin anwesenden Cyclodextrinen und/oder Cyclodextrinstrukturen enthaltenen Verbindungen Wirt/Gast-Komplexe aus, die die Herstellung einheitlicher Homo- und Copolymerisate gestatten. Die Cyclodextrine können auch mit wasserlöslichen Monomeren Wirt/Gast-Komplexe bilden.

[0041] Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Produkte sind zur Herstellung von Schäumen und allgemeinen Formmassen geeignet.

Beispiele

Copolymerisation in Präsenz von 2,6-Dimethyl- β -cyclodextrin (Me- β -CD)

[0042] Die Copolymere wurden mit Hilfe von IR und NMR analysiert. Die Analyse der Molekulargewichte erfolgte mittels SEC. Die Messungen wurden mit einer Anlage der Firma PSS mit Dimethylformamid als Eluent bei 25°C durchgeführt. Für die Kalibrierung wurden Polystyrol-Standards verwendet (374 bis 1 000 000 D). Bei einer Flußrate von 1 ml/min wurden 150 μ l einer 0,125 Gew.-%igen Polymer-Lösung in Dimethylformamid auf ein Säulen-System gegeben, welches aus einer HPLC-Säulenkombination der Partikelgröße 10 μ m besteht (Vorsäule Porosität 40 Å, analytischer Säulen Porositäten von 40, 100 und 3000 Å). Die Signale wurden mit einem UV-VIS-Detektor (TSP UV2000, 254 nm) und einem Differentialrefraktometer (Shodex RI-71) gegen Toluol als internen Standard detektiert. Die Auswertung wurde mit Hilfe der Software PSS-WinGPC 4.01 bzw. 6.1 durchgeführt.

Beispiel 1

[0043] 0,95 g N-Octylmethacrylamid und 0,68 g tert-Butylmethacrylat wurden in 63 mL einer entgasten 30 Gew.-%igen Lösung von Me- β -CD in deionisiertem Wasser gelöst (Monomere: Me- β -CD 1 : 1,5) und bei Raumtemperatur (25°C) 1 h unter Stickstoff gerührt. Die klare Reaktionslösung wurde unter Stickstoff auf 50°C erwärmt. Es wurde eine Lösung von 0,1552 g 2,2'-Azo-bis(2-amidinopropan)dihydrochlorid eingewogen und in deionisiertem Wasser gelöst. Nun wurden 1 mL der Initiatorlösung in die Reaktionslösung pipettiert, so daß die Initiatorkonzentration bezogen auf die Monomere 1 mol-% betrug. Die Lösung trübte sich bereits nach 1,5 min infolge der Fällungspolymerisation. Nach 2 h wurde das Polymerisat abgetrennt und getrocknet. Das Copolymer wurde in einer Ausbeute von 24% erhalten. Laut Elementaranalyse wurde das Amid mit einem Anteil von 0,47 eingebaut. Das gewichtsgemittelte Molekulargewicht M_w betrug 62 900 g/mol, das zahlengemittelte Molekulargewicht M_n 26 300 g/mol und die Polydispersität 2,39.

Beispiel 2

[0044] 0,95 g N-Octylmethacrylamid und 0,68 g tert-Butylmethacrylat wurden in 126 mL einer entgasten 30 Gew.-%igen Lösung von Me- β -CD in deionisiertem Wasser gelöst (Monomere: Me- β -CD 1 : 3) und bei Raumtemperatur (25°C) 1 h unter Stickstoff gerührt. Es wurden 0,1298 g Kaliumperoxodisulfat ($K_2S_2O_8$) und 0,0913 g Natriumpyrosulfat ($Na_2S_2O_5$) eingewogen und in deionisiertem Wasser gelöst. In die Reaktionslösung wurden je 1 mL der Initiatorlösungen pipettiert, so daß die Initiatorkonzentration bezogen auf die Monomere 1 mol-% betrug. Die Lösung trübte sich bereits nach 1 min infolge der Fällungspolymerisation. Nach 2 h wurde das Polymerisat abgetrennt und getrocknet. Das Copolymer wurde in einer Ausbeute von 57% erhalten. Laut Elementaranalyse wurde das Amid mit einem Anteil von 0,44 eingebaut. Das gewichtsgemittelte Molekulargewicht M_w betrug 66 800 g/mol, das zahlengemittelte Molekulargewicht M_n 26 200 g/mol und die Polydispersität 2,55.

Beispiel 3

[0045] Die Herstellung und Polymerisation erfolgte analog zu Beispiel 1. Die Polymerisation wurde nach 75 h abgebrochen. Das Copolymer wurde in einer Ausbeute von 22% erhalten. Laut Elementaranalyse wurde das Amid mit einem Anteil von 0,49 eingebaut. Das gewichtsgemittelte Molekulargewicht M_w betrug 59 300 g/mol, das zahlengemittelte Molekulargewicht M_n 28 400 g/mol und die Polydispersität 2,09.

Beispiel 4

[0046] Die Herstellung und Polymerisation erfolgte analog zu Beispiel 1. Als Initiator wurde jedoch Kaliumperoxodisulfat verwendet. Die Copolymerisation wurde nach 3 h 20 min abgebrochen. Das Copolymer wurde in einer Ausbeute von 51% erhalten. Laut Elementaranalyse wurde das Amid mit einem Anteil von 0,57 eingebaut. Das gewichtsgemittelte Molekulargewicht M_w betrug 33 000 g/mol, das zahlengemittelte Molekulargewicht M_n 14 000 g/mol und die Polydispersität 2,35.

Beispiel 5

[0047] Die Herstellung und Polymerisation erfolgte analog zu Beispiel 4. Jedoch wurden 9,47 g N-Octylmethacrylamid und 6,83 g tert-Butylmethacrylat in 630 mL einer entgasten 30 Gew.-%igen Lösung von Me- β -CD in deionisiertem

Wasser gelöst. Die Copolymerisation wurde nach 3 h 20 min abgebrochen. Das Copolymer wurde in einer Ausbeute von 56% erhalten. Laut Elementaranalyse wurde das Amid mit einem Anteil von 0,55 eingebaut. Das gewichtsgemittelte Molekulargewicht M_w betrug 328 200 g/mol, das zahlengemittelte Molekulargewicht M_n 65 600 g/mol und die Polydispersität 5,00.

Beispiel 6

[0048] In einen 250 mL Dreihalskolben wurden 63 mL einer entgasten 30 Gew.-%igen Lösung von Me- β -CD in deionisiertem Wasser gelöst (Monomere: Me- β -CD 1 : 1,5) vorgelegt. Die Cyclodextrin-Lösung wurde unter Stickstoff auf 50°C erwärmt. Die Initiatorlösungen wurden analog zu Beispiel 2 hergestellt und hinzugefügt. Aus einem Tropftrichter fügte man tropfenweise 0,95 g N-Octylmethacrylamid und 0,68 g tert-Butylmethacrylat hinzu. Die Lösung trübte sich bereits nach 1 min infolge der Fällungspolymerisation. Nach 2 h 55 min wurde das Polymerisat abgetrennt und getrocknet. Das Copolymer wurde in einer Ausbeute von 58% erhalten. Laut Elementaranalyse wurde das Amid mit einem Anteil von 0,51 eingebaut. Das gewichtsgemittelte Molekulargewicht M_w betrug 42 100 g/mol, das zahlengemittelte Molekulargewicht M_n 13 900 g/mol und die Polydispersität 3,03.

Beispiel 7

[0049] Analog zu Beispiel 4 wurden 0,54 g N-Ethylmethacrylamid und 0,68 g tert-Butylmethacrylat eingesetzt. Nach 4 h wurde das Polymerisat abgetrennt und getrocknet. Das Copolymer wurde in einer Ausbeute von 63% erhalten. Laut Elementaranalyse wurde das Amid mit einem Anteil von 0,45 eingebaut. Das gewichtsgemittelte Molekulargewicht M_w betrug 16 100 g/mol, das zahlengemittelte Molekulargewicht M_n 8 700 g/mol und die Polydispersität 1,87.

Beispiel 8

[0050] Analog zu Beispiel 4 wurden 0,84 g N-Benzylmethacrylamid und 0,68 g tert-Butylmethacrylat eingesetzt. Nach 3 h wurde das Polymerisat abgetrennt und getrocknet. Das Copolymer wurde in einer Ausbeute von 67% erhalten. Laut Elementaranalyse wurde das Amid mit einem Anteil von 0,29 eingebaut. Das gewichtsgemittelte Molekulargewicht M_w betrug 60 400 g/mol, das zahlengemittelte Molekulargewicht M_n 13 200 g/mol und die Polydispersität 4,57.

Beispiel 9

[0051] Analog zu Beispiel 4 wurden 0,80 g N-Cyclohexylmethacrylamid und 0,68 g tert-Butylmethacrylat eingesetzt. Nach 3 h wurde das Polymerisat abgetrennt und getrocknet. Das Copolymer wurde in einer Ausbeute von 50% erhalten. Laut Elementaranalyse wurde das Amid mit einem Anteil von 0,29 eingebaut. Das gewichtsgemittelte Molekulargewicht M_w betrug 50 200 g/mol, das zahlengemittelte Molekulargewicht M_n 14 000 g/mol und die Polydispersität 3,60.

Beispiel 10

[0052] 5,02 g tert-Butylmethacrylat wurden in 420 mL einer entgasten 30 Gew.-%igen Lösung von Me- β -CD in deionisiertem Wasser gelöst und bei Raumtemperatur (25°C) 15 min unter Stickstoff gerührt. Nun wurden unter Rühren 4,00 g N-Ethylmethacrylamid hinzugefügt (Monomere: Me- β -CD 1 : 1). Es wurden 0,1910 g Kaliumperoxodisulfat ($K_2S_2O_8$) und 0,1343 g Natriumpyrosulfit ($Na_2S_2O_5$) eingewogen und in deionisiertem Wasser gelöst. In die Reaktionslösung wurden je 1 mL der Initiatorlösungen pipettiert, so daß die Initiatorkonzentration bezogen auf die Monomere 1 mol-% beträgt. Die Lösung trübte sich bereits nach 1,5 min infolge der Fällungspolymerisation. Nach 4 h wurde das Polymerisat abgetrennt und getrocknet. Das Copolymer wurde in einer Ausbeute von 84% erhalten. Laut Elementaranalyse wurde das Amid mit einem Anteil von 0,43 eingebaut. Das gewichtsgemittelte Molekulargewicht M_w betrug 87 500 g/mol, das zahlengemittelte Molekulargewicht M_n 21 900 g/mol und die Polydispersität 3,99.

Thermolyse der Copolymeren

[0053] Mit Hilfe einer Presse wurden aus den Polymeren innerhalb von 6 min bei einem Druck von 10 bar Preßlinge hergestellt. Diese wurden in einem Autoklaven bei einem Druck von 1 bar Stickstoff erhitzt. Mittels NMR und IR konnten die Polymer-Produkte als Imide identifiziert werden.

Beispiel 11

[0054] Die Thermolyse einer Probe von Poly(tert-Butylmethacrylat-cooctylmethacrylamid) bei 260°C mit einer Dauer von 3 h führte zu einem braun gefärbten Produkt mit Porenstruktur. Der Massenverlust betrug 33%. Der aus der Elementaranalyse bestimmte Imidisierungsgrad betrug 85%. Das gewichtsgemittelte Molekulargewicht M_w betrug 126 000 g/mol, das zahlengemittelte Molekulargewicht M_n 31 200 g/mol und die Polydispersität 4,03.

Beispiel 12

[0055] Die Thermolyse einer Probe von Poly(tert-Butylmethacrylat-coethylmethacrylamid) bei 250°C mit einer Dauer von 1,5 h führte zu einem hellbraun gefärbten Produkt mit Porenstruktur. Der Massenverlust betrug 47%. Der aus der Elementaranalyse bestimmte Imidisierungsgrad betrug 79%. Das gewichtsgemittelte Molekulargewicht M_w betrug 18 700 g/mol, das zahlengemittelte Molekulargewicht M_n 8 500 g/mol und die Polydispersität 2,19.

Beispiel 13

5 [0056] Die Thermolyse einer Probe von Poly(tert-Butylmethacrylat-cobenzylmethacrylamid) bei 260°C mit einer Dauer von 2 h 25 min führte zu einem braun gefärbten Produkt mit Porenstruktur. Der aus der Elementaranalyse bestimmte Imidisierungsgrad betrug 61%. Das gewichtsgemittelte Molekulargewicht M_w betrug 105 100 g/mol, das zahlengemittelte Molekulargewicht M_n 14 000 g/mol und die Polydispersität 7,54.

Beispiel 14

10 [0057] Die Thermolyse einer Probe von Poly(tert-Butylmethacrylat-cocyclohexylmethacrylamid) bei 260°C mit einer Dauer von 2 h 25 min führte zu einem gelb gefärbten Produkt. Für ein vollständig imidisiertes Produkt sollte der durch Elementaranalyse ermittelte Stickstoffgehalt 6,27 betragen. Der aus der Elementaranalyse bestimmte Imidisierungsgrad betrug 51%. Das gewichtsgemittelte Molekulargewicht M_w betrug 88 700 g/mol, das zahlengemittelte Molekulargewicht M_n 15 200 g/mol und die Polydispersität 5,82.

15

Beispiel 15

20 [0058] Die Thermolyse einer Probe von Poly(tert-Butylmethacrylat-cocyclohexylmethacrylamid) bei 220°C mit einer Dauer von 245 min führte zu einem gelb gefärbtem Produkt mit Porenstruktur. Der Massenverlust betrug 12%. Der aus der Elementaranalyse bestimmte Imidisierungsgrad betrug 44%. Das gewichtsgemittelte Molekulargewicht M_w betrug 41 500 g/mol, das zahlengemittelte Molekulargewicht M_n 10 100 g/mol und die Polydispersität 4,09. Die Dichte des erhaltenen Schaums wurde zu 137 kg/m³ bestimmt.

Beispiel 16

25 [0059] Die Thermolyse einer Probe von Poly(tert-Butylmethacrylat-coethylmethacrylamid) bei 240°C mit einer Dauer von 141 min führte zu einem hellbraun gefärbten Produkt mit Porenstruktur. Der Massenverlust betrug 35%. Laut IR enthält das Endprodukt keine Anhydrid-Funktionen und nur einen geringen Anteil an Amid. Der aus NMR-Messungen bestimmte Imidisierungsgrad betrug 79%. Das gewichtsgemittelte Molekulargewicht M_w betrug 67 400 g/mol, das zahlengemittelte Molekulargewicht M_n 18 300 g/mol und die Polydispersität 3,68. Die Dichte des erhaltenen Schaums wurde zu 306 kg/m³ bestimmt.

30

Beispiel 17

35 [0060] Die Thermolyse einer Probe von Poly(tert-Butylmethacrylat-coethylmethacrylamid) bei 250°C mit einer Dauer von 182 min führte zu einem dunkelbraun gefärbten Produkt mit Porenstruktur. Der Massenverlust betrug 40%. Laut IR enthält das Endprodukt geringe Anteile an Anhydrid und Amid. Der aus NMR-Messungen bestimmte Imidisierungsgrad betrug 75%. Das gewichtsgemittelte Molekulargewicht M_w betrug 97 900 g/mol, das zahlengemittelte Molekulargewicht M_n 18 700 g/mol und die Polydispersität 5,23. Die Dichte des erhaltenen Schaums wurde zu 260 kg/m³ bestimmt.

40

Beispiel 18

45 [0061] Die Thermolyse einer Probe von Poly(tert-Butylmethacrylat-coethylmethacrylamid) bei 250°C mit einer Dauer von 309 min führte zu einem dunkelbraun gefärbten Produkt mit Porenstruktur. Der Massenverlust betrug 29%. Der aus NMR-Messungen bestimmte Imidisierungsgrad betrug 71%. Das gewichtsgemittelte Molekulargewicht M_w betrug 74 900 g/mol, das zahlengemittelte Molekulargewicht M_n 19 600 g/mol und die Polydispersität 3,82.
[0062] In den folgenden Beispielen wurden die Presslinge bei 250°C in einem Schäumschrank thermolysiert.

Beispiel 19

50 [0063] Die Thermolyse einer Probe von Poly(tert-Butylmethacrylat-coethylmethacrylamid) bei 250°C mit einer Dauer von 15 min führte zu einem hellbraun gefärbten Produkt. Der Massenverlust betrug 30%. Der aus der Elementaranalyse bestimmte Imidisierungsgrad betrug 75%. Das gewichtsgemittelte Molekulargewicht M_w betrug 14 800 g/mol, das zahlengemittelte Molekulargewicht M_n 6 800 g/mol und die Polydispersität 2,17.

55

Beispiel 20

60 [0064] Die Thermolyse einer Probe von Poly(tert-Butylmethacrylat-cobenzylmethacrylamid) bei 250°C mit einer Dauer von 15 min führte zu einem dunkelbraun gefärbten Produkt. Der Massenverlust betrug 38%. Der aus der Elementaranalyse bestimmte Imidisierungsgrad betrug 57%. Das gewichtsgemittelte Molekulargewicht M_w betrug 63 800 g/mol, das zahlengemittelte Molekulargewicht M_n 14 000 g/mol und die Polydispersität 4,57.

Vergleichsbeispiel 1

65 [0065] Zu einem Gemisch aus 5700 g Methacrylsäure, 4380 g Methacrylnitril und 31 g Allylmethacrylat wurden als Treibmittel 330 g Isopropanol und 100 g Formamid zugesetzt. Des weiteren wurden der Mischung 4 g tert.-Butylperpivalat, 3,2 g tert.-Butylper-2-ethylhexanoat, 10 g tert.-Butylperbenzoat, 10,3 g Cumylperneodecanoat, 22 g Magnesiumoxid, 15 g Trennmittel (PAT 1037) und 0,07 g Hydrochinon hinzugefügt.

[0066] Diese Mischung wurde 68 h bei 40°C und in einer aus zwei Glasplatten der Größe 50 × 50 cm und einer 18,5 mm dicken Randabdichtung gebildeten Kammer polymerisiert. Anschließend wurde das Polymerisat zur Endpolymerisation 32 h einem von 32°C bis 115°C reichenden Temperprogramm unterworfen. Die darauffolgende Schäumung erfolgte 2 h 25 min bei 205°C. Der so erhaltene Schaumstoff wies ein Raumgewicht von 235 kg/m³ auf.

5

Vergleichsbeispiel 2

[0067] Ein Schaumstoff mit einem Raumgewicht von 71 kg/m³ wurde gemäß DE 33 46 060 hergestellt, wobei 10 Gew.-% DMMP als Flammschutzmittel eingesetzt wurden.

[0068] Hierzu wurden einer Mischung aus gleichen Mol-Teilen an 5620 g Methacrylsäure und 4380 g Methacrylnitril 140 g Formamid und 135 g Wasser als Treibmittel zugesetzt. Des weiteren wurden der Mischung 10,0 g tert.-Butylperbenzoat, 4,0 g tert.-Butylperpivalat, 3,0 g tert.-Butylper-2-ethylhexanoat und 10,0 g Cumylperneodecanoat als Initiatoren beigelegt. Darüber hinaus wurden dem Gemisch 1000 g Dimethylmethanphosphonat (DMMP) als Flammschutzmittel beigelegt. Schließlich enthielt die Mischung 20 g Trennmittel (MoldWiz) und 70 g ZnO und 0,07 g Hydrochinon.

10

[0069] Diese Mischung wurde 92 h bei 40°C in einer aus zwei Glasplatten der Größe 50 × 50 cm und einer 2,2 cm dicken Randabdichtung gebildeten Kammer polymerisiert. Anschließend wurde das Polymerisat zur Endpolymerisation 17,25 h einem von 40°C bis 115°C reichenden Temperprogramm unterworfen. Die darauffolgende Schäumung erfolgte 2 h bei 215°C.

15

[0070] Der so erhaltene Schaumstoff wies ein Raumgewicht von 71 kg/m³ auf.

20

Vergleichsbeispiel 3

[0071] Hierzu wurden einer Mischung an 5700 g Methacrylsäure und 4300 g Methacrylnitril 140 g Formamid und 135 g Wasser als Treibmittel zugesetzt. Des weiteren wurden der Mischung 10,0 g tert.-Butylperbenzoat, 4,0 g tert.-Butylperpivalat, 3,0 g tert.-Butylper-2-ethylhexanoat und 10 g Cumylperneodecanoat als Initiatoren beigelegt. Darüber hinaus wurden dem Gemisch 1000 g Dimethylmethanphosphonat (DMMP) als Flammschutzmittel beigelegt. Schließlich enthielt die Mischung 15 g Trennmittel (PAT) und 70 g ZnO und 0,07 g Hydrochinon. Diese Mischung wurde 92 h bei 40°C in einer aus zwei Glasplatten der Größe 50 × 50 cm und einer 2,2 cm dicken Randabdichtung gebildeten Kammer polymerisiert. Anschließend wurde das Polymerisat zur Endpolymerisation 17,25 h einem von 40°C bis 115°C reichenden Temperprogramm unterworfen. Die darauffolgende Schäumung erfolgte 2 h bei 220°C.

25

[0072] Der so erhaltene Schaumstoff wies ein Raumgewicht von 51 kg/m³ auf.

30

Vergleichsbeispiel 4

[0073] Es wurde im Wesentlichen verfahren, wie im Fall des Vergleichsbeispiel 2, außer daß die Schäumung bei 210°C erfolgte und das Raumgewicht des erhaltenen Schaumes daraufhin 110 kg/m³ betrug.

35

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Polymerisaten aus gering wasserlöslichen Monomeren und ggf. wasserunlöslichen Monomeren durch radikalische Polymerisation der Monomere in einem Verdünnungsmittel **dadurch gekennzeichnet**, dass man die Polymerisation in Wasser als Verdünnungsmittel durchführt und die Monomeren in Form von Komplexen aus Cyclodextrinen und/oder Cyclodextrinstrukturen enthaltenden Verbindungen und wasserunlöslichen oder höchstens bis zu 20 g/l bei 20°C wasserlöslichen ethylenisch ungesättigten Monomeren im Molverhältnis a : b von 1 : 10 bis 10 : 1 einsetzt oder die Monomeren in Gegenwart von bis zu 10 mol bezogen auf 1 mol der Summe der Monomere a + b an Cyclodextrinen und/oder Cyclodextrinstruktur enthaltenden Verbindungen polymerisiert und durch Thermolyse zu Polymethacrylimiden umsetzt.

40

2. Verfahren zur Herstellung von Polymerisaten aus gering wasserlöslichen Monomeren und ggf. wasserunlöslichen Monomeren durch radikalische Polymerisation der Monomere in einem Verdünnungsmittel **dadurch gekennzeichnet**, dass man die Polymerisation in Wasser als Verdünnungsmittel durchführt und die Monomeren in Form von Komplexen aus Cyclodextrinen und/oder Cyclodextrinstrukturen enthaltenden Verbindungen und wasserunlöslichen oder höchstens bis zu 20 g/l, bei 20°C wasserlöslichen ethylenisch ungesättigten Monomeren im Molverhältnis a : b von 1 : 5 bis 5 : 1 einsetzt oder die Monomeren in Gegenwart von bis zu 5 mol bezogen auf 1 mol der Summe der Monomere a + b an Cyclodextrinen und/oder Cyclodextrinstruktur enthaltenden Verbindungen polymerisiert und durch Thermolyse zu Polymethacrylimiden umsetzt.

50

55

3. Verfahren zur Herstellung von Polymerisaten aus gering wasserlöslichen Monomeren und ggf. wasserunlöslichen Monomeren durch radikalische Polymerisation der Monomere in einem Verdünnungsmittel **dadurch gekennzeichnet**, dass man die Polymerisation in Wasser als Verdünnungsmittel durchführt und die Monomeren in Form von Komplexen aus Cyclodextrinen und/oder Cyclodextrinstrukturen enthaltenden Verbindungen und wasserunlöslichen oder höchstens bis zu 20 g/l bei 20°C wasserlöslichen ethylenisch ungesättigten Monomeren im Molverhältnis a : b von 1 : 2 bis 2 : 1 einsetzt oder die Monomeren in Gegenwart von bis zu 5 mol bezogen auf 1 mol der Summe der Monomere a + b an Cyclodextrinen und/oder Cyclodextrinstruktur enthaltenden Verbindungen polymerisiert und durch Thermolyse zu Polymethacrylimiden umsetzt.

60

4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß man als Cyclodextrin und/oder Cyclodextrin enthaltende Komponente α -Cyclodextrin, β -Cyclodextrin, γ -Cyclodextrin und/oder 2,6-Dimethyl- β -Cyclodextrin einsetzt.

65

5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, dass man als Cyclodextrin und/oder Cyclodextrin enthaltende Komponente 2,6-Dimethyl- β -Cyclodextrin einsetzt.

6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, wobei als Monomer (a) tert.-Butylmethacrylat verwendet wird.
7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man als Monomer (b) N-alkylsubstituierte Methacrylamide oder Methacryloyl-Derivate der Aminosäuren einsetzt.
8. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, wobei als Monomer (a) tert.-Butylmethacrylat und als Monomer (b) N-alkylsubstituierte Methacrylamide oder Methacryloyl-Derivate der Aminosäuren einsetzt.
9. Verfahren zur Herstellung von substituierten Polymethacrylimiden durch Thermolyse von Polymerisaten hergestellt nach einem der in den Ansprüchen 1 bis 8 beschriebenen Verfahren in der Art, daß die Polymerisate durch Erhitzen zur Struktur II aminolysiert werden.
10. Verfahren zur Herstellung von substituierten Polymethacrylimiden durch Thermolyse von Polymerisaten hergestellt nach einem der in den Ansprüchen 1 bis 8 beschriebenen Verfahren in der Art, daß die Polymerisate durch Erhitzen zur Struktur II aminolysiert und durch die Abspaltung gasförmiger Reaktionsprodukte geschäumt werden.
11. Verwendung der nach den Ansprüchen 1 bis 10 erhältlichen, gegebenenfalls substituierten Polymethacrylimide zur Herstellung von allgemeinen Formmassen
12. Verwendung der nach den Ansprüchen 1 bis 11 erhältlichen, gegebenenfalls substituierten Polymethacrylimide zur Herstellung von Schäumen.
13. Verwendung der nach Anspruch 11 erhältlichen allgemeinen Formmassen zur Herstellung von Schäumen.
14. Verwendung der nach den Ansprüchen 1 bis 10 erhältlichen substituierten Polymethacrylimiden zur Verwendung bzw. Herstellung von Beschichtungsmitteln.
15. Verwendung der nach den Ansprüchen 1 bis 11 erhältlichen substituierten Polymethacrylimide zur Verwendung bzw. Herstellung von Membranmaterialien.
16. Verwendung der nach den Ansprüchen 10, 12 und 13 genannten Schäume in Sandwichkonstruktionen.